



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 133 562**  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84109286.9

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 11 D 1/62**  
C 11 D 3/37, C 11 D 3/18

(22) Anmeldetag: 04.08.84

(30) Priorität: 12.08.83 DE 3329191

(72) Erfinder: Upadek, Horst, Dr.  
Im Sandforst 26  
D-4030 Ratingen 6(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.02.85 Patentblatt 85/9

(72) Erfinder: Berg, Markus, Dr.  
Am Nettchesfeld 56  
D-4000 Düsseldorf(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: Andree, Hans, Dr.  
Landrat-Trimborn Strasse 25  
D-5653 Leichlingen(DE)

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Seiter, Wolfgang, Dr.  
Lorbeerweg 7  
D-4040 Neuss 1(DE)

(54) Textilwaschmittel-Additiv.

(72) Erfinder: Jacobs, Jochen, Dr.  
Alsenstrasse 14  
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(57) Ein teilchenförmiges Textilwaschmittel-Additiv mit tex-  
tilweichmachenden Wirkstoffen enthält in Abmischung mit  
Trägerstoffen Siliconöle und/oder bei Raumtemperatur fließ-  
fähige Kohlenwasserstoffverbindungen als hydrophobieren-  
de Zuschlagsstoffe.

EP 0 133 562 A2

0133562

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

HF/dr.hh/Ne/sch

Düsseldorf, den  
Henkelstraße 67

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6886 EP

"Textilwaschmittel-Additiv"

Die Erfindung betrifft ein teilchenförmiges Textilwaschmittel-Additiv, das sogenannte Textilweichmacher enthält, d.h. Komponenten, die 5 befähigt sind, auf Textilfasern aufzuziehen und die dabei das Textilstück weich und auch antistatisch machen. Die Erfindung will insbesondere ein Additiv der geschilderten Art zur Verfügung stellen, das als Zusatz zu Textilwaschmitteln geeignet ist, wodurch es möglich wird, in nur einem Arbeitsgang die Reinigung der Textilien und ihre 10 Weichmachung zu bewirken.

Zahlreiche Vorschläge des Standes der Technik beschäftigen sich mit dieser Aufgabenstellung. Ihre Schwierigkeit liegt darin, den Waschvorgang wirkungsvoll sicherzustellen, gleichzeitig aber ausreichende Mengen an Weichmacher dem Textil zuzuführen. In gewissem Sinne 15 ist dieses Arbeitskonzept in sich widersprüchlich, und es ist daher nicht verwunderlich, daß sich Textilwaschmittel mit kombinierter Wasch- und Weichmachungswirkung bisher noch nicht durchgesetzt haben.

20

Die üblichen Textilweichmacher sind bekanntlich quartäre Ammoniumverbindungen, die sich von Ammoniak oder Imidazolin ableiten und die wenigstens 1, insbesondere jedoch 2 langkettige Kohlenwasserstoffreste, die auch substituiert sein können, aufweisen. Bevorzugt 25 sind diese Komponenten wasserunlöslich. Ihr einfacher Zusatz zu Textilwaschmitteln führt gleichwohl nicht zum gewünschten Erfolg, weil diese Verbindungen während des Waschvorganges wenigstens zum überwiegenden Teil wie eine Verunreinigung aus dem zu behandelnden Textilgut ausgewaschen werden.

...

Die DE-OS 25 48 242 schlägt vor, die quartären Ammoniumverbindungen in inniger Mischung - insbesondere in Schmelzmischung - mit einem Dispersionsinhibitor, der ein festes organisches Material mit einer Löslichkeit in Wasser von 50 ppm maximal bei 25 °C und einem Erweichungspunkt im Bereich von 38 bis 93 °C ist, einzusetzen. Diese Dispersionsinhibitoren sind dabei aus der Klasse der Paraffinwachse, cyclischer oder acyclischer ein- und mehrwertiger Alkohole, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer Carbonsäuren, Estern der genannten Alkohole und Säuren, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid-Kondensaten der obigen Materialien oder Gemischen davon ausgewählt. Das durch Schmelzvereinigung hergestellte teilchenförmige Gut soll eine Größe im Bereich von 10 bis 500 µ aufweisen, in Wasser eine Löslichkeit von 50 ppm maximal bei 25 °C besitzen und einen Erweichungspunkt im Bereich von 38 bis 93 °C besitzen. Die Mitverwendung des Dispersionsinhibitors in inniger Mischung mit der quartären Ammoniumverbindung soll in Kombinationswaschmitteln der genannten Art zu einer Verbesserung des Weichmachungseffekts führen.

Eine weitere Ausgestaltung dieses Vorschlag beschreibt die DE-OS 28 57 162. Hier sollen die zuvor geschilderten Schmelzmischungen aus quartärer Ammoniumverbindung und organischem festem Dispersionsinhibitor zusätzlich durch Einarbeitung von wasserlöslichen neutralen oder alkalischen Salzen unter Mitverwendung eines organischen agglomerierenden Mittels verbessert werden. Als wasserlösliche neutrale oder alkalische Salze sind insbesondere Alkalimetallcarbonate, -tetraborat, -orthophosphat, -polyphosphat, -bicarbonat, -silikat, -sulfat und/oder -citrat genannt. Als agglomerierendes organisches Mittel werden insbesondere Dextrin-Leime vorgeschlagen. Auch die EP-OS 0 011 333 betrifft einen die statische Aufladung von Textilien verhindernden teilchenförmigen Waschmittelzusatz, der als Textilweichmacher quartäre Ammoniumverbindungen, von ungezwiege in Kombination mit einem festen organischen Dispersi-

35 tor zusammen mit einem anionischen Komplexbildner ... . . . . .

ionischen synthetischen oberflächenaktiven Stoffen, Seifen und/oder nicht-oberflächenaktiven Elektrolyten in Form ausgewählter Alkali-metallsalze zum Einsatz kommt.

5 Aller diesen Vorschlägen ist gemeinsam, daß der die quartären Ammoniumverbindungen während des Waschprozesses offenbar in gewissem Sinne passivierende organische Dispersionsinhibitor ein Feststoff ist, der erst oberhalb von Raumtemperatur schmilzt. Chemisch gesehen sind die eingesetzten Feststoffe reine Kohlenwasserstoff-Verbindungen oder

10 mit Hetero-Atomen lediglich so weit modifizierte Kohlenwasserstoff-Verbindungen, daß ein hinreichend hydrophober Charakter der Komponenten erhalten bleibt. In nicht unbeträchtlichem Umfange werden dabei Komponenten vorgeschlagen, die an sich waschmittelfremde Bestandteile sind.

15 Die vorliegende Erfindung baut auf der Erkenntnis auf, daß mit bestimmten, in Waschmitteln an sich bekannten Komponenten im Sinne der angestrebten Aufgabenstellung Effekte erzielt werden können, welche die bisher erzielten Ergebnisse nicht nur einstellen, sondern auch

20 übertreffen können. Die Erfindung baut weiterhin auf der Erkenntnis auf, daß zum wirkungsvollen Schutz der quartären Ammoniumverbindung mit Weichmachungswirkung gegen das Auswaschen im Waschprozeß die bei Raumtemperatur festen Dispersionsinhibitoren nicht erforderlich sind, sondern daß es im Gegenteil hier vorteilhaft sein kann, schwerflüchtige hydrophobe flüssige Komponenten einzusetzen.

Als besonders wirkungsvolle Hilfskomponenten zum Schutz der Textilweichmacher gegen Auswaschen im Rahmen der Wasch- und Reinigungsphase des Waschprozesses haben sich die bei Raumtemperatur flüssigen bis hochviskosen Silikonöle erwiesen. Neben oder anstelle der Silikonöle können aber auch bei Raumtemperatur fließfähige und praktisch nichtflüchtige wasserabweisende Kohlenwasserstoff-Verbindungen bzw. entsprechende Stoffgemische auf Kohlenwasserstoff-Basis eingesetzt werden.

...

Unter Silikonölen werden im Rahmen dieser Beschreibung zunächst die flüssigen Polyorganosiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxane, als solche verstanden. Weiter gilt dieser Begriff für fließfähige Abmischungen dieser Polyorganosiloxane mit feinstteiligen Kiesel- 5 säuren oder silanierten Kieselsäuren sowie für fließfähige Polyorganosiloxane/Kieselsäure-Verbindungen, die durch Tempern dieser Gemische entstehen und die chemische Bindungen zwischen Polyorgano- siloxan und Kieselsäure aufweisen.

10 Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein teilchenförmiges Textilwaschmittel-Additiv, das sich insbesondere für den Einsatz in pulverförmigen Textilwaschmitteln mit kombinierter Wasch- und Weichmachungswirkung eignet, enthaltend auf Textilfasern aufziehende Textilweichmacher in Ab- 15 mischung mit hydrophobierenden Zuschlagsstoffen und wasserlöslichen und/oder feindispersen wasserunlöslichen Trägerstoffen, wobei das erfindungsgemäße Kennzeichen der Weiterentwicklung darin liegt, daß das Additiv als hydrophobierenden Zuschlagsstoff Silikonöle und/oder bei Raumtemperatur fließfähige und praktisch nichtflüchtige, wasserabweisende Kohlenwasserstoff-Verbindungen enthält. Die 20 zuletzt genannten Kohlenwasserstoff-Verbindungen können mit Hetero- atomen zu beispielsweise Alkoholen, Ethern, Estern, anderen Car- bonsäurederivaten wie Carbonsäureamiden und dergleichen modifiziert 25 sein, solange der hydrophobierende Zuschlagsstoff bzw. das entsprechende erfindungsgemäß eingesetzte hydrophobierende Stoffgemisch der Definition entspricht, bei Raumtemperatur fließfähig, praktisch nichtflüchtig und wasserabweisend zu sein.

30 Die wichtigste Stoffklasse für den hydrophobierenden Zuschlagsstoff im Sinne der Erfindung sind die Silikonöle. Wenn auch die Mitverwendung von beispielsweise Silikonharzen möglich ist und in den Rahmen der Erfindung fällt, so haben sich doch die Silikonöle auf 35 - 40 - 45 - 50 - 55 - 60 - 65 - 70 - 75 - 80 - 85 - 90 - 95 - 100 - 105 - 110 - 115 - 120 - 125 - 130 - 135 - 140 - 145 - 150 - 155 - 160 - 165 - 170 - 175 - 180 - 185 - 190 - 195 - 200 - 205 - 210 - 215 - 220 - 225 - 230 - 235 - 240 - 245 - 250 - 255 - 260 - 265 - 270 - 275 - 280 - 285 - 290 - 295 - 300 - 305 - 310 - 315 - 320 - 325 - 330 - 335 - 340 - 345 - 350 - 355 - 360 - 365 - 370 - 375 - 380 - 385 - 390 - 395 - 400 - 405 - 410 - 415 - 420 - 425 - 430 - 435 - 440 - 445 - 450 - 455 - 460 - 465 - 470 - 475 - 480 - 485 - 490 - 495 - 500 - 505 - 510 - 515 - 520 - 525 - 530 - 535 - 540 - 545 - 550 - 555 - 560 - 565 - 570 - 575 - 580 - 585 - 590 - 595 - 600 - 605 - 610 - 615 - 620 - 625 - 630 - 635 - 640 - 645 - 650 - 655 - 660 - 665 - 670 - 675 - 680 - 685 - 690 - 695 - 700 - 705 - 710 - 715 - 720 - 725 - 730 - 735 - 740 - 745 - 750 - 755 - 760 - 765 - 770 - 775 - 780 - 785 - 790 - 795 - 800 - 805 - 810 - 815 - 820 - 825 - 830 - 835 - 840 - 845 - 850 - 855 - 860 - 865 - 870 - 875 - 880 - 885 - 890 - 895 - 900 - 905 - 910 - 915 - 920 - 925 - 930 - 935 - 940 - 945 - 950 - 955 - 960 - 965 - 970 - 975 - 980 - 985 - 990 - 995 - 1000 - 1005 - 1010 - 1015 - 1020 - 1025 - 1030 - 1035 - 1040 - 1045 - 1050 - 1055 - 1060 - 1065 - 1070 - 1075 - 1080 - 1085 - 1090 - 1095 - 1100 - 1105 - 1110 - 1115 - 1120 - 1125 - 1130 - 1135 - 1140 - 1145 - 1150 - 1155 - 1160 - 1165 - 1170 - 1175 - 1180 - 1185 - 1190 - 1195 - 1200 - 1205 - 1210 - 1215 - 1220 - 1225 - 1230 - 1235 - 1240 - 1245 - 1250 - 1255 - 1260 - 1265 - 1270 - 1275 - 1280 - 1285 - 1290 - 1295 - 1300 - 1305 - 1310 - 1315 - 1320 - 1325 - 1330 - 1335 - 1340 - 1345 - 1350 - 1355 - 1360 - 1365 - 1370 - 1375 - 1380 - 1385 - 1390 - 1395 - 1400 - 1405 - 1410 - 1415 - 1420 - 1425 - 1430 - 1435 - 1440 - 1445 - 1450 - 1455 - 1460 - 1465 - 1470 - 1475 - 1480 - 1485 - 1490 - 1495 - 1500 - 1505 - 1510 - 1515 - 1520 - 1525 - 1530 - 1535 - 1540 - 1545 - 1550 - 1555 - 1560 - 1565 - 1570 - 1575 - 1580 - 1585 - 1590 - 1595 - 1600 - 1605 - 1610 - 1615 - 1620 - 1625 - 1630 - 1635 - 1640 - 1645 - 1650 - 1655 - 1660 - 1665 - 1670 - 1675 - 1680 - 1685 - 1690 - 1695 - 1700 - 1705 - 1710 - 1715 - 1720 - 1725 - 1730 - 1735 - 1740 - 1745 - 1750 - 1755 - 1760 - 1765 - 1770 - 1775 - 1780 - 1785 - 1790 - 1795 - 1800 - 1805 - 1810 - 1815 - 1820 - 1825 - 1830 - 1835 - 1840 - 1845 - 1850 - 1855 - 1860 - 1865 - 1870 - 1875 - 1880 - 1885 - 1890 - 1895 - 1900 - 1905 - 1910 - 1915 - 1920 - 1925 - 1930 - 1935 - 1940 - 1945 - 1950 - 1955 - 1960 - 1965 - 1970 - 1975 - 1980 - 1985 - 1990 - 1995 - 2000 - 2005 - 2010 - 2015 - 2020 - 2025 - 2030 - 2035 - 2040 - 2045 - 2050 - 2055 - 2060 - 2065 - 2070 - 2075 - 2080 - 2085 - 2090 - 2095 - 2100 - 2105 - 2110 - 2115 - 2120 - 2125 - 2130 - 2135 - 2140 - 2145 - 2150 - 2155 - 2160 - 2165 - 2170 - 2175 - 2180 - 2185 - 2190 - 2195 - 2200 - 2205 - 2210 - 2215 - 2220 - 2225 - 2230 - 2235 - 2240 - 2245 - 2250 - 2255 - 2260 - 2265 - 2270 - 2275 - 2280 - 2285 - 2290 - 2295 - 2300 - 2305 - 2310 - 2315 - 2320 - 2325 - 2330 - 2335 - 2340 - 2345 - 2350 - 2355 - 2360 - 2365 - 2370 - 2375 - 2380 - 2385 - 2390 - 2395 - 2400 - 2405 - 2410 - 2415 - 2420 - 2425 - 2430 - 2435 - 2440 - 2445 - 2450 - 2455 - 2460 - 2465 - 2470 - 2475 - 2480 - 2485 - 2490 - 2495 - 2500 - 2505 - 2510 - 2515 - 2520 - 2525 - 2530 - 2535 - 2540 - 2545 - 2550 - 2555 - 2560 - 2565 - 2570 - 2575 - 2580 - 2585 - 2590 - 2595 - 2600 - 2605 - 2610 - 2615 - 2620 - 2625 - 2630 - 2635 - 2640 - 2645 - 2650 - 2655 - 2660 - 2665 - 2670 - 2675 - 2680 - 2685 - 2690 - 2695 - 2700 - 2705 - 2710 - 2715 - 2720 - 2725 - 2730 - 2735 - 2740 - 2745 - 2750 - 2755 - 2760 - 2765 - 2770 - 2775 - 2780 - 2785 - 2790 - 2795 - 2800 - 2805 - 2810 - 2815 - 2820 - 2825 - 2830 - 2835 - 2840 - 2845 - 2850 - 2855 - 2860 - 2865 - 2870 - 2875 - 2880 - 2885 - 2890 - 2895 - 2900 - 2905 - 2910 - 2915 - 2920 - 2925 - 2930 - 2935 - 2940 - 2945 - 2950 - 2955 - 2960 - 2965 - 2970 - 2975 - 2980 - 2985 - 2990 - 2995 - 3000 - 3005 - 3010 - 3015 - 3020 - 3025 - 3030 - 3035 - 3040 - 3045 - 3050 - 3055 - 3060 - 3065 - 3070 - 3075 - 3080 - 3085 - 3090 - 3095 - 3100 - 3105 - 3110 - 3115 - 3120 - 3125 - 3130 - 3135 - 3140 - 3145 - 3150 - 3155 - 3160 - 3165 - 3170 - 3175 - 3180 - 3185 - 3190 - 3195 - 3200 - 3205 - 3210 - 3215 - 3220 - 3225 - 3230 - 3235 - 3240 - 3245 - 3250 - 3255 - 3260 - 3265 - 3270 - 3275 - 3280 - 3285 - 3290 - 3295 - 3300 - 3305 - 3310 - 3315 - 3320 - 3325 - 3330 - 3335 - 3340 - 3345 - 3350 - 3355 - 3360 - 3365 - 3370 - 3375 - 3380 - 3385 - 3390 - 3395 - 3400 - 3405 - 3410 - 3415 - 3420 - 3425 - 3430 - 3435 - 3440 - 3445 - 3450 - 3455 - 3460 - 3465 - 3470 - 3475 - 3480 - 3485 - 3490 - 3495 - 3500 - 3505 - 3510 - 3515 - 3520 - 3525 - 3530 - 3535 - 3540 - 3545 - 3550 - 3555 - 3560 - 3565 - 3570 - 3575 - 3580 - 3585 - 3590 - 3595 - 3600 - 3605 - 3610 - 3615 - 3620 - 3625 - 3630 - 3635 - 3640 - 3645 - 3650 - 3655 - 3660 - 3665 - 3670 - 3675 - 3680 - 3685 - 3690 - 3695 - 3700 - 3705 - 3710 - 3715 - 3720 - 3725 - 3730 - 3735 - 3740 - 3745 - 3750 - 3755 - 3760 - 3765 - 3770 - 3775 - 3780 - 3785 - 3790 - 3795 - 3800 - 3805 - 3810 - 3815 - 3820 - 3825 - 3830 - 3835 - 3840 - 3845 - 3850 - 3855 - 3860 - 3865 - 3870 - 3875 - 3880 - 3885 - 3890 - 3895 - 3900 - 3905 - 3910 - 3915 - 3920 - 3925 - 3930 - 3935 - 3940 - 3945 - 3950 - 3955 - 3960 - 3965 - 3970 - 3975 - 3980 - 3985 - 3990 - 3995 - 4000 - 4005 - 4010 - 4015 - 4020 - 4025 - 4030 - 4035 - 4040 - 4045 - 4050 - 4055 - 4060 - 4065 - 4070 - 4075 - 4080 - 4085 - 4090 - 4095 - 4100 - 4105 - 4110 - 4115 - 4120 - 4125 - 4130 - 4135 - 4140 - 4145 - 4150 - 4155 - 4160 - 4165 - 4170 - 4175 - 4180 - 4185 - 4190 - 4195 - 4200 - 4205 - 4210 - 4215 - 4220 - 4225 - 4230 - 4235 - 4240 - 4245 - 4250 - 4255 - 4260 - 4265 - 4270 - 4275 - 4280 - 4285 - 4290 - 4295 - 4300 - 4305 - 4310 - 4315 - 4320 - 4325 - 4330 - 4335 - 4340 - 4345 - 4350 - 4355 - 4360 - 4365 - 4370 - 4375 - 4380 - 4385 - 4390 - 4395 - 4400 - 4405 - 4410 - 4415 - 4420 - 4425 - 4430 - 4435 - 4440 - 4445 - 4450 - 4455 - 4460 - 4465 - 4470 - 4475 - 4480 - 4485 - 4490 - 4495 - 4500 - 4505 - 4510 - 4515 - 4520 - 4525 - 4530 - 4535 - 4540 - 4545 - 4550 - 4555 - 4560 - 4565 - 4570 - 4575 - 4580 - 4585 - 4590 - 4595 - 4600 - 4605 - 4610 - 4615 - 4620 - 4625 - 4630 - 4635 - 4640 - 4645 - 4650 - 4655 - 4660 - 4665 - 4670 - 4675 - 4680 - 4685 - 4690 - 4695 - 4700 - 4705 - 4710 - 4715 - 4720 - 4725 - 4730 - 4735 - 4740 - 4745 - 4750 - 4755 - 4760 - 4765 - 4770 - 4775 - 4780 - 4785 - 4790 - 4795 - 4800 - 4805 - 4810 - 4815 - 4820 - 4825 - 4830 - 4835 - 4840 - 4845 - 4850 - 4855 - 4860 - 4865 - 4870 - 4875 - 4880 - 4885 - 4890 - 4895 - 4900 - 4905 - 4910 - 4915 - 4920 - 4925 - 4930 - 4935 - 4940 - 4945 - 4950 - 4955 - 4960 - 4965 - 4970 - 4975 - 4980 - 4985 - 4990 - 4995 - 5000 - 5005 - 5010 - 5015 - 5020 - 5025 - 5030 - 5035 - 5040 - 5045 - 5050 - 5055 - 5060 - 5065 - 5070 - 5075 - 5080 - 5085 - 5090 - 5095 - 5100 - 5105 - 5110 - 5115 - 5120 - 5125 - 5130 - 5135 - 5140 - 5145 - 5150 - 5155 - 5160 - 5165 - 5170 - 5175 - 5180 - 5185 - 5190 - 5195 - 5200 - 5205 - 5210 - 5215 - 5220 - 5225 - 5230 - 5235 - 5240 - 5245 - 5250 - 5255 - 5260 - 5265 - 5270 - 5275 - 5280 - 5285 - 5290 - 5295 - 5300 - 5305 - 5310 - 5315 - 5320 - 5325 - 5330 - 5335 - 5340 - 5345 - 5350 - 5355 - 5360 - 5365 - 5370 - 5375 - 5380 - 5385 - 5390 - 5395 - 5400 - 5405 - 5410 - 5415 - 5420 - 5425 - 5430 - 5435 - 5440 - 5445 - 5450 - 5455 - 5460 - 5465 - 5470 - 5475 - 5480 - 5485 - 5490 - 5495 - 5500 - 5505 - 5510 - 5515 - 5520 - 5525 - 5530 - 5535 - 5540 - 5545 - 5550 - 5555 - 5560 - 5565 - 5570 - 5575 - 5580 - 5585 - 5590 - 5595 - 5600 - 5605 - 5610 - 5615 - 5620 - 5625 - 5630 - 5635 - 5640 - 5645 - 5650 - 5655 - 5660 - 5665 - 5670 - 5675 - 5680 - 5685 - 5690 - 5695 - 5700 - 5705 - 5710 - 5715 - 5720 - 5725 - 5730 - 5735 - 5740 - 5745 - 5750 - 5755 - 5760 - 5765 - 5770 - 5775 - 5780 - 5785 - 5790 - 5795 - 5800 - 5805 - 5810 - 5815 - 5820 - 5825 - 5830 - 5835 - 5840 - 5845 - 5850 - 5855 - 5860 - 5865 - 5870 - 5875 - 5880 - 5885 - 5890 - 5895 - 5900 - 5905 - 5910 - 5915 - 5920 - 5925 - 5930 - 5935 - 5940 - 5945 - 5950 - 5955 - 5960 - 5965 - 5970 - 5975 - 5980 - 5985 - 5990 - 5995 - 6000 - 6005 - 6010 - 6015 - 6020 - 6025 - 6030 - 6035 - 6040 - 6045 - 6050 - 6055 - 6060 - 6065 - 6070 - 6075 - 6080 - 6085 - 6090 - 6095 - 6100 - 6105 - 6110 - 6115 - 6120 - 6125 - 6130 - 6135 - 6140 - 6145 - 6150 - 6155 - 6160 - 6165 - 6170 - 6175 - 6180 - 6185 - 6190 - 6195 - 6200 - 6205 - 6210 - 6215 - 6220 - 6225 - 6230 - 6235 - 6240 - 6245 - 6250 - 6255 - 6260 - 6265 - 6270 - 6275 - 6280 - 6285 - 6290 - 6295 - 6300 - 6305 - 6310 - 6315 - 6320 - 6325 - 6330 - 6335 - 6340 - 6345 - 6350 - 6355 - 6360 - 6365 - 6370 - 6375 - 6380 - 6385 - 6390 - 6395 - 6400 - 6405 - 6410 - 6415 - 6420 - 6425 - 6430 - 6435 - 6440 - 6445 - 6450 - 6455 - 6460 - 6465 - 6470 - 6475 - 6480 - 6485 - 6490 - 6495 - 6500 - 6505 - 6510 - 6515 - 6520 - 6525 - 6530 - 6535 - 6540 - 6545 - 6550 - 6555 - 6560 - 6565 - 6570 - 6575 - 6580 - 6585 - 6590 - 6595 - 6600 - 6605 - 6610 - 6615 - 6620 - 6625 - 6630 - 6635 - 6640 - 6645 - 6650 - 6655 - 6660 - 6665 - 6670 - 6675 - 6680 - 6685 - 6690 - 6695 - 6700 - 6705 - 6710 - 6715 - 6720 - 6725 - 6730 - 6735 - 6740 - 6745 - 6750 - 6755 - 6760 - 6765 - 6770 - 6775 - 6780 - 6785 - 6790 - 6795 - 6800 - 6805 - 6810 - 6815 - 6820 - 6825 - 6830 - 6835 - 6840 - 6845 - 6850 - 6855 - 6860 - 6865 - 6870 - 6875 - 6880 - 6885 - 6890 - 6895 - 6900 - 6905 - 6910 - 6915 - 6920 - 6925 - 6930 - 6935 - 6940 - 6945 - 6950 - 6955 - 6960 - 6965 - 6970 - 6975 - 6980 - 6985 - 6990 - 6995 - 7000 - 7005 - 7010 - 7015 - 7020 - 7025 - 7030 - 7035 - 7040 - 7045 - 7050 - 7055 - 7060 - 7065 - 7070 - 7075 - 7080 - 7085 - 7090 - 7095 - 7100 - 7105 - 7110 - 7115 - 7120 - 7125 - 7130 - 7135 - 7140 - 7145 - 7150 - 7155 - 7160 - 7165 - 7170 - 7175 - 7180 - 7185 - 7190 - 7195 - 7200 - 7205 - 7210 - 7215 - 7220 - 7225 - 7230 - 7235 - 7240 - 7245 - 7250 - 7255 - 7260 - 7265 - 7270 - 7275 - 7280 - 7285 - 7290 - 7295 - 7300 - 7305 - 7310 - 7315 - 7320 - 7325 - 7330 - 7335 - 7340 - 7345 - 7350 - 7355 - 7360 - 7365 - 7370 - 7375 - 7380 - 7385 - 7390 - 7395 - 7400 - 7405 - 7410 - 7415 - 7420 - 7425 - 7430 - 7435 - 7440 - 7445 - 7450 - 7455 - 7460 - 7465 - 7470 - 7475 - 7480 - 7485 - 7490 - 7495 - 7500 - 7505 - 7510 - 7515 - 7520 - 7525 - 7530 - 7535 - 7540 - 7545 - 7550 - 7555 - 7560 - 7565 - 7570 - 7575 - 7580 - 7585 - 7590 - 7595 - 7600 - 7605 - 7610 - 7615 - 7620 - 7625 - 7630 - 7635 - 7640 - 7645 - 7650 - 7655 - 7660 - 7665 - 7670 - 7675 - 7680 - 7685 - 7690 - 7695 - 7700 - 7705 - 7710 - 7715 - 7720 - 7725 - 7730 - 7735 - 7740 - 7745 - 7750 - 7755 - 7760 - 7765 - 7770 - 7775 - 7780 - 7785 - 7790 - 7795 - 7800 - 7805 - 7810 - 7815 - 7820 - 7825 - 7830 - 7835 - 7840 - 7845 - 7850 - 7855 - 7860 - 7865 - 7870 - 7875 - 7880 - 7885 - 7890 - 7895 - 7900 - 7905 - 7910 - 7915 - 7920 - 7925 - 7930 - 7935 - 7940 - 7945 - 7950 - 7955 - 7960 - 7965 - 7970 - 7975 - 7980 - 7985 - 7990 - 7995 - 8000 - 8005 - 8010 - 8015 - 8020 - 8025 - 8030 - 8035 - 8040 - 8045 - 8050 - 8055 - 8060 - 8065 - 8070 - 8075 - 8080 - 8085 - 8090 - 8095 - 8100 - 8105 - 8110 - 8115 - 8120 - 8125 - 8130 - 8135 - 8140 - 8145 - 8150 - 8155 - 8160 - 8165 - 8170 - 8175 - 8180 - 8185 - 8190 - 8195 - 8200 - 8205 - 8210 - 8215 - 8220 - 8225 - 8230 - 8235 - 8240 - 8245 - 8250 - 8255 - 8260 - 8265 - 8270 - 8275 - 8280 - 8285 - 8290 - 8295 - 8300 - 8305 - 8310 - 8315 - 8320 - 8325 - 8330 - 8335 - 8340 - 8345 - 8350 - 8355 - 8360 - 8365 - 8370 - 8375 - 8380 - 8385 - 8390 - 8395 - 8400 - 8405 - 8410 - 8415 - 8420 - 8425 - 8430 - 8435 - 8440 - 8445 - 8450 - 8455 - 8460 - 8465 - 8470 - 8475 - 8480 - 8485 - 8490 - 8495 - 8500 - 8505 - 8510 - 8515 - 8520 - 8525 - 8530 - 8535 - 8540 - 8545 - 8550 - 8555 - 8560 - 8565 - 8570 - 8575 - 8580 - 8585 - 8590 - 8595 - 8600 - 8605 - 8610 - 8615 - 8620 - 8625 - 8630 - 8635 - 8640 - 8645 - 8650 - 8655 - 8660 - 8665 - 8670 - 8675 - 8680 - 8685 - 8690 - 8695 - 8700 - 8705 - 8710 - 8715 - 8720 - 8725 - 8730 - 8735 - 8740 - 8745 - 8750 - 8755 - 8760 - 8765 - 8770 - 8775 - 8780 - 8785 - 8790 - 8795 - 8800 - 8805 - 8810 - 8815 - 8820 - 8825 - 8830 - 8835 - 8840 - 8845 - 8850 - 8855 - 8860 - 8865 - 8870 - 8875 - 8880 - 8885 - 8890 - 8895 - 8900 - 8905 - 8910 - 8915 - 8920 - 8925 - 8930 - 8935 - 8940 - 8945 - 8950 - 8955 - 8960 - 8965 - 8970 - 8975 - 8980 - 8985 - 8990 - 8995 - 9000 - 9005 - 9010 -

Silikonöle, insbesondere die Kieselsäure enthaltenden Produkte, sind bekannte Zusatzmittel in Textilwaschmitteln und insbesondere in Textilvollwaschmitteln. Sie werden üblicherweise als Schauminhibitoren eingesetzt. Ihre Mitverwendung in getrennt teilchenförmigen Wasch-  
5 mittel-Zusätzen zur Verhinderung der statischen Aufladung von Tex-tilien und zum Weichmachen von Geweben ist bisher nicht bekannt.

Werden sie anstelle der eingangs genannten, bei Raumtemperatur festen organischen Dispersionsinhibitoren zusammen mit der quartären Ammoniumverbindung in dem Waschmittel-Additiv kombiniert, und werden  
10 weiterhin im Sinne der Erfindung wasserlösliche und/oder feindisperse wasserunlösliche Trägerstoffe in Kombination damit eingesetzt, so wird in Richtung auf das angestrebte Ziel eine deutliche Verbesserung erhalten. Wie im Nachfolgenden noch im Einzelnen geschildert wird, kommen diese erfindungsgemäßen Waschmittel-Additive dabei  
15 insbesondere in solchen Waschmittel-Kombinationen zum Einsatz, die an sich aufgrund ihrer geringen Schaumbildung die Mitverwendung von Schauminhibitoren an sich nicht erfordern. Insbesondere gelingt das durch Wahl der Tensidkomponente im Waschmittelgemisch. Den Silikon-ölen kommt damit im Rahmen der Erfindung eindeutig auch im Wasch-  
20 prozeß eine neuartige technische Funktion zu.

Das erfindungsgemäße teilchenförmige Textilwaschmittel-Additiv ist zumindest aus drei Komponenten aufgebaut, wobei jede dieser Komponenten in sich ein Wirkstoffgemisch mehrerer Komponenten der be-  
25 troffenen Unterklasse sein kann. Daneben können weitere übliche Wasch-mittelbestandteile in diesem Additiv enthalten sein, um damit auf diesem Wege letztlich der gesamten Waschmittelkomposition zugeführt zu werden.

...

Im Folgenden werden zunächst die drei Hauptkomponenten der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Additive beschrieben. Es handelt sich hierbei um die Komponente mit Weichmachungswirkung, d.h. den Textilweichmacher, den hydrophobierenden Zusatzstoff, also insbesondere

- 5 Silikonöle und/oder bei Raumtemperatur flüssige und nichtflüchtige hydrophobe Komponenten auf Kohlenwasserstoff-Basis und schließlich um den sogenannten Trägerstoff, der selber wasserlöslich oder wasserunlöslich sein kann.
- 10 Geeignete Textilweichmacher sind die quartären Ammoniumverbindungen, die sich vom Ammoniak oder dem Imidazolin ableiten und die wenigstens einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 dieser langkettigen Reste, enthalten. Die bevorzugt verwendeten quartären Ammoniumverbindungen
- 15 sind praktisch wasserunlöslich, d.h. sie liegen in einem feinverteilten flüssig-kristallinen Zustand vor. Die langkettigen Kohlenwasserstoffreste, die den weichmachenden und antistatischmachenden Charakter der quartären Ammoniumverbindungen bestimmen, können durch Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Strukturen, wie z.B. Oxy-, Oxycarbonyl-, Carbonyloxy-, Amidocarbonyl- oder Carbonylamido-Gruppen unterbrochen sein. Bei den übrigen Substituenten des quartären Stickstoffatoms handelt es sich um C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste, C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylreste bzw. um davon abgeleitete ringförmige Substituenten mit dem quartären Stickstoff als Teil des Rings. Vorzugsweise wird wenigstens einer dieser kurzkettigen Substituenten durch die Quaternierungsreaktion eingeführt und bedeutet insbesondere den Methyl- oder Ethylrest. Der anionische Rest der quartären Ammoniumverbindungen besteht aus dem Hydroxid-, Chlorid-, Bromid-, Sulfat-, Methylsulfat- oder Ethylsulfat-anion, insbesondere aus dem Chlorid- oder Methylsulfatanion aufgrund des Herstellungsverfahrens mit den bevorzugten Quaternierungsmitteln Methylchlorid und Dimethylsulfat.

Die vom Ammoniak abgeleiteten quartären Ammoniumverbindungen entsprechen der Formel  $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ ,  $X^-$ , in der  $R_1$  und insbesondere  $R_2$ , die langkettigen Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Alkylreste, die gegebenenfalls durch die Heterostrukturen substituiert, d.h. unterbrochen sein können, darstellen. Bei den Resten  $R_3$  und  $R_4$  handelt es sich um die bereits oben erläuterten kurzketten Reste, vorzugsweise bestehen die Reste  $R_3$  und  $R_4$  aus den Methylresten. Das Anion  $X^-$  ist wie oben definiert; vorzugsweise handelt es sich um das Chlorid- oder das Methylsulfat-Anion.

10

Typische Vertreter der quartären Ammoniumsalze des Amintyps sind die Verbindungen Ditetradecyldimethylammoniumchlorid, Dihexadecyldimethylammoniumchlorid, Dioctadecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgalkyldimethylammoniumbromid, Ditalgalkyldimethylammoniummethylsulfat, Di-(Kokosalkanoyloxyethyl)-dimethylammoniumchlorid und analoge Substanzen. Die langkettigen Kohlenwasserstoffreste dieser quartären Ammoniumverbindungen können auch die entsprechenden Alkylphenyl- oder Alkylbenzylreste umfassen.

20 Bei den vom Imidazolin abgeleiteten quartären Ammoniumverbindungen handelt es sich um solche der Formel

25

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^I - \text{C} \equiv \text{N} - \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{R}^I - \text{C} \quad \text{N}^+ - \text{CH}_2 \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{R}^{II} \quad \quad \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{R}, \quad \text{X}^- \\
 | \\
 \text{R}^{II}
 \end{array}$$

Entsprechend ihrer Herstellung durch Umsetzen von Diethylentriamin mit Fettsäurederivaten und anschließender Quaternierung handelt es sich bei den Resten R' um C<sub>11</sub>- bis C<sub>21</sub>-Alkylreste, während der Rest R'' einen kurzkettigen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest wie oben angegeben, insbesondere den Methylrest, darstellt. Das Anion X<sup>-</sup> ist insbesondere das Chlorid- oder das Methylsulfatanion. Typische Vertreter derartiger Imidazoliniumverbindungen sind beispielsweise die Substanzen 1-Methyl-1-talgamidoethyl-2-talgimidazoliniummethylchlorid bzw. -methylsulfat.

Bei den erfindungsgemäß brauchbaren hydrophobierenden Zuschlagsstoffen handelt es sich in erster Linie um die in der Waschmitteltechnologie bereits als Schauminhibitoren bekannten Silikonöle. Darunter werden bei Raumtemperatur fließfähige Polyorganosiloxane, 5 insbesondere Polydimethylsiloxane, die durch Umsetzen mit feinteiliger Kieselsäure aktiviert worden sind, verstanden. Bezogen auf die Polysiloxan-Menge werden 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere etwa 2 Gew.-% dieser feinteiligen Kieselsäure, die eine Fällungskiesel- 10 säure oder pyrogene Kieselsäure sein kann, eingesetzt. Im allgemeinen haben derartige Kieselsäuren Teilchengrößen von ungefähr 10 Millimikron und eine spezifische Oberfläche von mehr als 50 m<sup>2</sup>/g. Anstelle dieser Kieselsäuren kann auch sogenannte silanierte Kiesel- 15 säure eingesetzt werden. Zwei- bis dreidimensional vernetzte Polyorganosiloxane, die neben Methylgruppen auch Phenylgruppen enthalten, können, werden als Silikonharze bezeichnet. Derartige Silikonharze können Bestandteil der erfindungsgemäß brauchbaren Silikonöle sein, 15 wenn es darum geht, höherviskose fließfähige Produkte einzusetzen.

Weitere, als hydrophobierender Zuschlagsstoff geeignete Produkte sind insbesondere die sogenannten Paraffinöle, d.h. ölartige Kohlenwasserstoffgemische mit Siedepunkten, die über 300 °C liegen. Diese Paraffinöle können als solche oder in Abmischung mit an sich festen wasserabweisenden wachsartigen Substanzen, wie z.B. mikrokristallinen Paraffinen, eingesetzt werden, unter der Voraussetzung, daß diese Abmischungen noch fließfähig sind. Anstelle der reinen Kohlenwasser- 25 stoffverbindungen können auch fließfähige, hydrophobe und nichtflüchtige Verbindungen, die funktionelle Gruppen mit Heteroatomen, wie z.B. Alkohole, Ester, Ether oder Carbonsäureamide verwendet werden, beispielsweise flüssige langkettige Ester vom Typ des Spermöls.

30 Die überraschende Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendeten hydrophobierenden Zusatzstoffe zur Steigerung der Weichmachungs-

leistung des Textilweichmachers kann möglicherweise darin gesehen werden, daß die fließfähigen hydrophobierenden Zusatzstoffe Feststoffoberflächen intensiv und haftfest benetzen und so an den wasserunlöslichen Textilweichmacherteilchen ihre hydrophobierende 5 Wirkung entfalten. Diese hydrophobierende Wirkung bleibt auch in der bewegten Waschflotte erhalten, was man auf die gesteigerte Beweglichkeit des an sich flüssigen Hydrophobierungsmittels zurückführen kann.

10 Die dritte Komponente des erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs besteht aus einem Trägerstoff. Als geeignete Trägerstoffe kommen zunächst die wasserlöslichen anorganischen und organischen Salze in Betracht, die an sich übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, vorzugsweise jedoch ohne die salzartigen Tenside. Bei diesen Trägerstoffen handelt es sich in erster Linie um die üblichen Gerüstsubstanzen bzw. Buildersubstanzen der Waschmittel, wie z. B. die auch als Waschalkalien bekannten Alkalimetallsilikate, -carbonate, -bicarbonate und -borate sowie die Alkalimetallpolyphosphate. Geeignet sind jedoch auch die beim 15 Waschprozeß praktisch inerten Alkalimetallsulfate, wie z. B. das Natriumsulfat.

20

Zu den als Trägerstoffen brauchbaren organischen Salzen gehören die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Alkalosalze, der Di- und 25 Polycarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, Glutarsäure, Bernstein- säure, Maleinsäure, Phthalsäure, Melithsäure, Cyclohexanhexacarbon- säure; der Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure; der Aminocarbonsäuren, wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäure; die Salze der organischen Polyphosphonsäuren, wie z. B. 1-Hydroxyethandiphosphonsäure, Aminotrimethylen-triphosphonsäure, Ethyldiaminotetramethylentetraphosphonsäure, 30 sowie die Salze der polymeren Polycarboxylate, wie z. B. die Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure,

...

Maleinsäure, Methylenmalonsäure, bzw. die Copolymerivate dieser Säuren mit Vinylmethylether oder Methacrylsäure.

Zu einer weiteren Klasse brauchbarer Trägerstoffe gehören feinteilige, in Wasser quellbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe, beispielsweise vom Typ der Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke und entsprechende Guar- und Algnderivate sowie Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat.

10 Schließlich besteht eine dritte Klasse brauchbarer Trägerstoffe aus feinstdispersen, wasserunlöslichen anorganischen Verbindungs-gemischen. Hierzu gehören in erster Linie die kationenaustauschen-den Zeolithe des Typs A und X sowie der Hydrosodalith, die beim Waschprozeß auch eine Builderwirkung entfalten und deshalb auch als 15 Phosphataustauschstoffe geeignet sind. Als Trägerstoffe dieser Klasse eignen sich jedoch auch nicht-kationenaustauschende feinteilige Zeolithe bzw. bereits in der Calciumform vorliegende Zeolithe der obigen Typen sowie kationenaustauschende und nicht-kationenaus-tauschende röntgenamorphe Alkalialumosilikate, ferner Töpferminerale, 20 insbesondere aus der Gruppe der Kaoline und der Gruppe der Mont-morillonite alias Smektite. Zu den feinstdispersen wasserunlöslichen anorganischen Trägerstoffen gehören auch feinstdisperse Metalloxide bzw. Metallhydroxide bzw. Mischoxide des Siliciums, Aluminiums, Magnesiums, Zinks und des Titans. Dazu gehören die durch Fällung 25 oder auf pyrogenem Weg herstellbaren feinstteiligen Kieselsäuren, die auch in der mit Polyorganosiloxanen umgesetzten Form ein wesent-licher Bestandteil der Silikonöle sein können. Typische Vertreter geeigneter Metalloxide sind feinstdisperses Magnesiumoxid, Titan-oxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid. Diese Verbindungen besitzen wegen 30 ihrer hohen spezifischen Oberfläche ausgezeichnete Trägereigenschaf-ten, so daß für ihre Verwendung als Trägerstoff in dem erfindungs-gemäßem Mittel bereits relativ geringe Mengen ausreichen und so bei

Die Mengen an hydrophobierendem Zusatzstoff, insbesondere Silikonöl, im erfindungsgemäßen Waschmittel-Additiv liegen im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, wobei sich diese Mengenbereiche auf das Gesamtgewicht des Additivs beziehen. Der Mengenanteil der textilweichmachenden quartären Ammoniumverbindung im Waschmittel-Additiv beträgt im allgemeinen 5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%. In der Kombination mit löslichen und/oder unlöslichen Trägerstoffen, die an sich übliche Waschmittelbestandteile, also insbesondere Gehrüstsubstanzen darstellen, beträgt der Textilweichmacheranteil vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%, während in der Kombination mit den oben näher beschriebenen feinstdispersen wasserunlöslichen Metalloxiden bzw. Metallhydroxiden, insbesondere also der feinstdispersen Kieselsäure, als Trägerstoff der Mengenanteil des Textilweichmachers vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% beträgt.

Der Trägerstoff als dritte Komponente des Waschmittel-Additivs liegt in diesem im allgemeinen in Mengen von 5 bis 85 Gew.-% vor, wobei diese Trägerkomponente in Mengen von wenigstens 35 Gew.-% vorliegt, wenn sie aus einem oder mehreren der oben aufgeführten wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Trägerstoffe besteht, die an sich übliche Waschmittelbestandteile darstellen, während die Trägerkomponente dann in Mengen von höchstens 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von höchstens 20 und insbesondere höchstens 15 Gew.-% vorliegt, wenn sie aus den oben näher beschriebenen feinstdispersen unlöslichen anorganischen Metalloxiden oder Metallhydroxiden besteht. Auch diese Mengenangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Waschmittel-Additivs.

...

Das erfindungsgemäße Waschmittel-Additiv liegt als rieselfähiges, feinkörniges Pulver mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 1 mm, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 mm, vor. Der hydrophobierende Zusatzstoff kann entweder gleichmäßig im Korn verteilt sein, oder er liegt an-  
5 gereichert in den Außenbereichen des jeweiligen Einzelkorns vor.

Zur Herstellung des feinkörnigen Waschmittel-Additivs sind im Prinzip alle zu feinteiligen Pulvern führenden Technologien geeignet. So führt beispielsweise die Heißzerstäubung einer wässrigen  
10 Aufschlämmung aller drei Komponenten zu einem feinkörnigen Produkt, bei dem der hydrophobierende Zusatzstoff gleichmäßig im Korn verteilt vorliegt. Es ist aber auch möglich, den Textilweichmacher zusammen mit dem Trägerstoff zu einem feinkörnigen Pulver zu zer-  
stäuben und anschließend den hydrophobierenden Zusatzstoff als  
15 dritte Komponente als Flüssigkeit auf dieses sprühgetrocknete Vorprodukt aufzutragen. Das Granulieren der Komponenten stellt eine weitere brauchbare Herstellungsmethode dar. Auch beim Granu-  
lieren kann zwischen dem Mischen aller drei Komponenten, gegebenen-  
falls unter Zusatz von Wasser, das dann wieder durch Trocknen zu  
20 entfernen ist, sofern es nicht vom Trägerstoff als Hydratwasser gebunden wird, und dem Granulieren des Textilweichmachers und des Trägerstoffs zu einem Vorgranulat, auf das man den hydrophobierenden Zusatzstoff anschließend aufbringt, unterschieden werden. Bei einer weiteren Granuliervariante wird eine Schmelze aus Textilweichmacher  
25 und hydrophobierendem Zusatzstoff auf den körnig vorliegenden was-  
serlöslichen oder wasserunlöslichen Trägerstoff aufgebracht.  
Schließlich können bei der Verwendung der wasserunlöslichen Träger-  
stoffe diese so eingearbeitet werden, daß man sie zumindest teil-  
weise als trockenes feinteiliges Pulver auf ein Vorprodukt aus  
30 Textilweichmacher und hydrophobierendem Zusatzstoff sowie gegebenen-  
falls Teilen des Trägerstoffes aufbringt und so durch

äußerliches Abpudern ein gut rieselfähiges Pulver erhält.

Das erfindungsgemäße Waschmittel-Additiv kann einem üblichen Textilwaschmittel in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das 5 resultierende Gemisch, zugesetzt werden. Bei dem resultierenden Gemisch handelt es sich im allgemeinen um das fertig vorkonfektionierte Waschmittel, wie es vom Verbraucher zu benutzen ist. Das erfindungsgemäße Waschmittel-Additiv kann aber auch separat verpackt vorliegen und erst unmittelbar zur Anwendung zusammen mit 10 einem textilweichmacherfreien Waschmittel dosiert werden. Waschmittel, die mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel-Additiv zusammen verwendbar sind, enthalten im wesentlichen übliche Tenside aus 15 der Gruppe der synthetischen anionischen, nichtionischen und amphoteren Tenside in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, übliche wasserlösliche oder wasserunlösliche Buildersubstanzen in Mengen von 5 bis 85 Gew.-% und gegebenenfalls eine übliche Bleichkomponente in Mengen von 0 bis 40 Gew.-%.

20 Eine optimale Kombination aus guter Reinigungsleistung und guter weichmachender wie antistatischmachender Wirkung wird dann erzielt, wenn das mit dem Waschmittel-Additiv zu kombinierende Waschmittel eine Tensidkomponente enthält, die im wesentlichen und insbesondere ausschließlich aus nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden aufgebaut ist.

25 Bei den erfindungsgemäß geeigneten nichtionischen Tensiden handelt es sich um die Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole und Carbonsäuren. Besonders wichtig sind die 30 Anlagerungsprodukte von 3 bis 15 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole der entsprechenden Kettenlängen, oder an entsprechende sekundäre Alkohole, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 35 C-Atomen in den Alkylresten. Von besonderem

...

praktischem Interesse sind wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit vor allem die Ethoxylierungsprodukte von primären aliphatischen Alkanolen und Alkenolen. Typische Vertreter für die erfindungsgemäß verwendbaren nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 2 bis 7 sind beispielsweise die Verbindungen Kokosfettalkohol-3-EO (EO = Ethylenoxid), Talgfettalkohol-5-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-5-EO (Jodzahl 30 bis 50), Talgfettalkohol-7-EO,  $C_{14}/C_{15}$ -Oxoalkohol-7-EO. Beispielhafte Vertreter für die nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 8 bis 20, insbesondere 9 bis 15, sind die Verbindungen Kokosfettalkohol-12-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-10-EO, Talgfettalkohol-14-EO,  $C_{14}/C_{15}$ -Oxoalkohol-11-EO. Ferner sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid.

Amphotere Tenside enthalten im Molekül sowohl saure Gruppen, wie z. B. Carboxyl, Sulfonsäure, Schwefelsäurehalbester, Phosphonsäure- und Phosphorsäureteilestergruppen, als auch basische Gruppen, wie z. B. primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Ammoniumgruppen. Bevorzugte amphotere Verbindungen sind die mit quartären Ammoniumgruppen, die zum Typ der zwitterionischen Tenside gehören. Vorzugsweise sind dies Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem  $C_8-C_{18}$ -Rest besteht und ein weiterer eine anionische wasserlöslich machende Carboxy-,

...

0133562--

Patentanmeldung D 6886 EP

- 15 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Sulfo- oder Sulfato-Gruppe enthält. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat, 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat, 5 N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-ammonioacetat.

Für ein Textilwaschmittel, das in Abmischung mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel-Additiv vorliegt, kann die Zusammensetzung durch die folgende bevorzugte Rahmenrezeptur wiedergegeben werden:

5 5,0 bis 25,0 Gew.-% nichtionische Tenside,  
0,0 bis 5,0 Gew.-%  $C_{16}$ - bis  $C_{22}$ -Seife,  
0,0 bis 2,5 Gew.-% Vergrauungsinhibitor,  
0,0 bis 1,0 Gew.-% optischer Aufheller,  
0,0 bis 5,0 Gew.-% Schwermetallkomplexbildner, insbesondere die Salze  
10 der Aminocarbonsäuren und/oder der organischen  
Polyphosphonsäuren,  
1,0 bis 10,0 Gew.-% Wasserglas, 1 : 2,0 - 3,35,  
5,0 bis 30,0 Gew.-% Natriumtriphasphat,  
5,0 bis 30,0 Gew.-% Zeolith A (z.B. SASIL <sup>(R)</sup> der Firma Henkel KGaA),  
15 2,0 bis 10,0 Gew.-% Textilweichmacher,  
0,1 bis 5,0 Gew.-% Silikonöl,  
0,0 bis 40,0, insbesondere 10,0 bis 35,0 Gew.-% einer Bleichkompo-  
nente, bestehend aus Natriumperborattetrahydrat oder  
-monohydrat, gegebenenfalls zusammen mit bis zu  
20 5 Gew.-% Magnesiumsilikat und bis zu 10 Gew.-% eines  
Bleichaktivators,  
Rest bis 100 Gew.-% Wasser, Natriumsulfat und andere Füll- und Träger-  
stoffe, Enzyme, Duftstoffe.

25 Schaumregulierende Seifen aus  $C_{16}$ - bis  $C_{22}$ -Fettsäuren können zur Ver-  
besserung der Ausspülbarkeit der Waschflotte vorhanden sein. Sofern  
das Textilwaschmittel eine Bleichkomponente enthält, wird diese, zu-  
mindest die Perverbindung und der Bleichaktivator, dem Waschmittel  
separat zugesetzt. Dabei kann auch ein Teil der nichtionischen Ten-  
30 side in Abmischung mit der Perverbindung in das Waschmittel einge-  
bracht werden.

..

B E I S P I E L EBeispiel 1

Eine wässrige Aufschlammung aus 40 Teilen Di-stearyltrimethylammoniumchlorid, 15 Teilen Natriumtriphosphat, 15 Teilen Natriumsilikat (1 : 3,35 (eingesetzt als konzentrierte wässrige Lösung)), 0,5 Teilen Fettalkoholethoxylat (mit 5 MOL EO), 2,0 Teilen Silikonöl (mit Aerosil aktiviertes Polydimethylsiloxan), 15 Teilen Zeolith A, 12,4 Teilen Wasser und 0,1 Teil Natronlauge wurde durch Heißzerstäubung in ein freifließendes Granulatpulver übergeführt.

Die Mengenangaben der Komponenten beziehen sich auf die wasserfrei berechneten Produkte, die angegebene Wassermenge bezieht sich auf das mit einem Teil der Komponenten eingebrachte Hydratwasser bzw. Feuchtwasser. Von dem so erhaltenen Waschmittel-Additiv wurden 12,5 Gewichtsteile mit 64,95 Gewichtsteilen eines durch Sprühtrrocknung hergestellten Pulvers mit 15,3 Gew.-% nichtionischen Tensiden, 33 Gew.-% Natriumtripolyphosphat und 13 Gew.-% Zeolith A sowie 2,0 Gew.-% Wasserglas, 2,0 Gew.-% Magnesiumsilikat, 1,0 Gew.-% Methylcellulose/Carboxymethylcellulose, 0,4 Gew.-% EDTA, Rest Natriumsulfat und Wasser, vermischt. Als weitere Zusätze wurden 22 Gewichtsteile Natriumperborattetrahydrat, 0,25 Gewichtsteile Parfüm und 0,3 Gewichtsteile Protease hinzugemischt.

Beim Waschen von üblichen Textilwaschgut in der Waschmaschine wurden mit diesem konfektionierten Waschmittel sowohl auf der hängend getrockneten Wäsche als auch der im Wäschetrockner getrockneten Wäsche ausgezeichnete Weichmachungs- und Antistatikeffekte beobachtet.

30

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde ein Waschmittel-Additiv folgender Zusammensetzung hergestellt:

...

	Distearyldimethylammoniumchlorid	40	Teile
	Natriumtriposphat	15	Teile
	Natriumsilikat	15	Teile
	Zeolith A	15	Teile
5	Silikonöl	2	Teile
	Fettalkoholethoxylat	0,5	Teile
	Natronlauge	0,15	Teile
	Wasser	12,2	Teile

Dieses Additiv wurde so mit einem Sprühpulver sowie weiteren  
10 Zusätzen aufgemischt, daß ein Waschmittel mit derselben  
Zusammensetzung wie Beispiel 1 resultierte. Mit diesem  
Waschmittel wurden drei verschiedene, entappretierte  
Testgewebe (Frottierware, Molton, Polyester/Baumwoll-Wirk-  
ware) ein- bis dreimal mit 252 g des Waschmittels in  
15 Gegenwart von 3,5 kg sauberer Füllwäsche und 20 l Wasser  
von 16°d unter 60° C-Einlaugenbedingungen in einer Haus-  
haltstrommelwaschmaschine gewaschen und anschließend hän-  
gend getrocknet. Die so behandelten Gewebe wurden durch 10  
Beurteiler im Vergleich zu den unbehandelten, entappre-  
20 tierten Geweben sensorisch auf Weichheit geprüft. Dabei  
wurde eine Griffnoten-Skala von 0 = sehr hart bis 6 = sehr  
weich verwendet. Die nachfolgende Tabelle gibt die Griff-  
noten-Differenzen der behandelten zu den nicht behandelten  
Vergleichsgeweben als Mittel über die drei geprüften Test-  
25 Textilien wieder. Positive Werte bedeuten eine Zunahme an  
Weichheit. Die statistische Signifikanz (LSD-Wert)

Weichheit (Griff):

	nach einer Behandlung	nach drei Behandlungen
Beispiel 1	0,7	1,1

...

liegt mit 95 %iger Sicherheit bei diesen und den nachfolgend aufgeführten Werten maximal bei 0,5 Einheiten.

Beispiele 3 bis 9

5 Folgende Waschmittel-Additive wurden durch Granulation von Distearyldimethylammoniumchlorid mit amorphen Kiesel säuren bzw. Zeolith 4 A unter Wasserzusatz im Patterson-Kelley-V-Mischer, Trocknen in der Wirbelschicht und Be d üsung mit Silikonöl bzw. flüssigem Paraffin hergestellt:

...

0133562  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Patentanmeldung D 6886 EP

- 20 -

Beispiel	3	4	5	6	7	8	9	luchs- e1
Komponente (Teile)								
Distearyl-di- methylammonium- chlorid	83,2	83,2	83,2	83,4	83,5	88,3	72,9	
Aerosil (1)	9,2	9,2	9,3	9,3	-	-	-	
Sipernat (2)	-	-	-	-	9,2	9,7	-	
Zeolith 4 A	-	-	-	-	-	-	18,3	
Silikonöl	3,8	-	3,9 +	-	3,8	1,9 +	3,8	
Paraffin	-	3,8	-	3,9 +	-	-	-	
subliquidum								
lasser	3,8	3,8	3,6	3,4	3,5	-	5,0	

1) pyrogene Kieselzsäure der Fa. Degussa  
2) Füllungskieselzsäure der Fa. Degussa

In einzelnen Fällen + wurde der hydrophobierende Zusatz direkt im Granulierungsverfahren mit eingearbeitet.

ü

Die Granulate wurden mit einem Grundwaschmittel nachfolgender Zusammensetzung so zu entsprechenden Fertigprodukten aufgemischt, daß jeweils 5 % Distearyldimethylammoniumchlorid im Waschmittel resultieren.

5 Grundwaschmittel

## Gewichtsteile

	Nichtionische Tenside	10,6
	Natriumtripolyphosphat	28,0
	Zeolith 4 A	11,0
	Wasserglas	3,0
10	Magnesiumsilikat	1,0
	Carboxymethyl-/Methylcellulose	1,0
	EDTA	0,2
	optischer Aufheller	0,2
	Natriumperborattetrahydrat	23,0
15	Protease	0,3
	Salze, Wasser, Natronlauge	21,7

Die Prüfung auf Weichheit der Textilien erfolgte wie unter Beispiel 2 beschrieben, gewaschen wurden die Prüftextilien mit je 244 g Fertigprodukt.

20 Die konfektionierten Waschmittel zeigten Weichmachungseffekte, die mit denen von Beispiel 1 bzw. 2 vergleichbar sind (Vergl. die folgende Tabelle):

...

		nach einer Behandlung	nach drei Behandlungen
5	Beispiel 3	1,1	1,4
	" 4	0,6	0,8
	" 5	1,1	1,0
	" 6	0,8	0,9
	" 7	1,1	1,6
	" 8	0,6	0,8
	" 9	0,9	1,4
	Vergleichsbeispiel	0,3	0,6

10 Nicht in allen Fällen sind die Weichheitswerte untereinander vergleichbar, da sie aus mehreren Versuchsreihen stammen. Die erfindungsgemäß zusammengesetzten Waschmittel ergaben aber im Vergleich mit einem Waschmittel ohne hydrophobierende Zusätze eine signifikant bessere  
 15 Weichheit der Textilien.

#### Beispiel 10

86 Gewichtsteile Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid wurden mit 10 Teilen pyrogener Kieselsäure (Aerosil)<sup>(R)</sup> homogen durchmischt. Auf die Mischung wurden 4 Gewichtsteile Silikonöl wie in Beispiel 1 unter ständigem Bewegen des Mischgutes aufgedüst. Das resultierende Produkt war freifließend und feinkörnig.

#### Beispiel 11

50 Gewichtsteile Distearyldimethylammoniumchlorid, 15 Ge-

mischt und auf die Mischung unter ständigem Bewegen 15 Gewichtsteile Mineralöl (Siedepunkt über 360 °C) aufgedüst.

0133562  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Es wurde ebenfalls ein feinkörniges fließfähiges Produkt erhalten.

Bei der Verwendung der Additive nach den Beispielen 10 und 11 in einem Waschmittel entsprechend den Beispielen 5 3 bis 9 erhält man vergleichbare Weichmachungsleistungen.

Patentansprüche

1. Teilchenförmiges Textilwaschmittel-Additiv, insbesondere für den Einsatz in pulverförmigen Textilwaschmitteln mit kombinierter Wasch- und Weichmachungswirkung, enthaltend auf Textilfasern aufziehende Textilweichmacher in Abmischung mit hydrophobierenden Zuschlagsstoffen und wasserlöslichen und/oder feindispersen wasserunlöslichen Trägerstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es als hydrophobierenden Zuschlagsstoff Silikonöle und/oder bei Raumtemperatur fließfähige und praktisch nicht flüchtige, wasserabweisende Kohlenwasserstoffverbindungen enthält.
2. Waschmittel-Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikonöle, die bei Raumtemperatur fließfähigen Umsetzungsprodukte der Polydimethylsiloxane mit feinstteiliger Kieselsäure, und/oder hochsiedende Paraffinöle bzw. ihre fließfähigen Abmischungen mit wasserabweisenden, bei Raumtemperatur festen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, insbesondere Wachsen oder wachsartigen Verbindungen auf Kohlenwasserstoffbasis, vorliegen.
3. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobierenden Zuschlagsstoffe im Mehrstoffgemisch im wesentlichen gleichmäßig verteilt sind oder in den Außenbereichen der einzelnen Teilchen des Additivs angereichert vorliegen.
4. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Textilweichmacher auf Basis quartärer Ammoniumverbindungen enthält, die insbesondere wasserunlöslich sind und bevorzugt sich von Ammoniak und Imidazolin ableitende quartäre Ammoniumverbindungen mit wenigstens 1, insbesondere 2 langkettigen Kohlenwasserstoffresten, die auch substituiert sein können, darstellen.

5. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Trägerstoff wenigstens eine der folgenden Komponenten enthält:

5        a) wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze, die insbesondere übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, dabei jedoch bevorzugt keine Tensidkomponenten sind,

10      b) feinteilige, in Wasser quellbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe sowie

15      c) feinstdisperse wasserunlösliche anorganische Trägerstoffe.

20      6. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen und/oder die wasserunlöslichen Trägerstoffe übliche Zusatzstoffe von Textilwaschmitteln und dabei insbesondere Gerüststoffe bzw. Builder für Textilwaschmittel-Tenside sind.

25      7. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerstoffe feinstdisperse wasserunlösliche Metalloxide und/oder -hydroxide sind, die auch Mischoxide verschiedener Metalle sein können, und die sich insbesondere von Silicium, Aluminium, Magnesium, Zink und/oder Titan ableiten.

30      8. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es den hydrophobierenden Zusatzstoff, insbesondere Silikonöl, in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,3 bis 10 Gew.-% - jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Additivs - enthält.

35      9. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es die quartären Ammoniumverbindungen in Mengen von 5 bis 90 Gew.-% enthält, wobei in der Kombination mit löslichen und/oder unlöslichen Waschmittelkomponenten als Träger der Gehalt an quartärer Ammoniumverbindung bevorzugt etwa 15 bis 60 Gew.-% ausmacht, während bei der Verwendung von feinstdispersen

wasserunlöslichen Metalloxiden bzw. -hydroxiden als Träger der Gehalt an quartärer Ammoniumverbindung bevorzugt etwa 50 bis 90 Gew.-% ausmacht - jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittel-Additivs.

5

10. Waschmittel-Additiv nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerkomponente in Mengen von 5 bis 85 Gew.-% vorliegt, wobei als Trägerkomponente eingesetzte übliche Waschmittelbestandteile bevorzugt in Mengen von wenigstens 35 Gew.-% zugegen sind, während feinstdisperse unlösliche anorganische Metalloxide und/oder -hydroxide bevorzugt in Mengen von höchstens 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von höchstens 20 Gew.-% vorliegen - jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittel-Additivs.

15

11. Textilwaschmittel mit kombinierter Wasch- und Weichmachungswirkung, enthaltend 3 bis 60 Gew.-% des Waschmittel-Additivs nach den Ansprüchen 1 bis 10 zusammen mit 40 bis 97 Gew.-% eines üblichen Textilwaschmittels.

20

12. Textilwaschmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als Tensidkomponente überwiegend oder ausschließlich nicht-ionische und/oder amphotische Tensidkomponenten enthält.

